



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

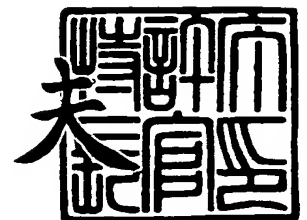
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 1 6 3 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 1 6 3 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-02663

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/22

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 原 敏雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171



【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有する感熱記録材料において、

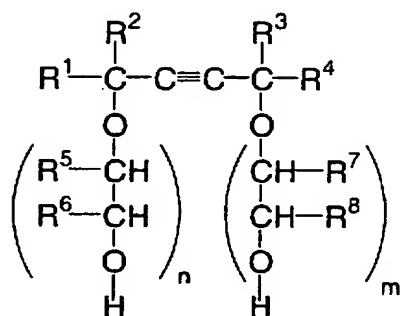
前記保護層が、下記一般式（１）で表されるアセチレングリコール誘導体を保護層の固形分に対し 2 質量％以上含有し、

かつ非水溶性分散物を保護層の固形分に対し 5 質量％以上含有し、

更に非水溶性有機素材を乳化物として保護層の固形分に対し 5 質量％以上含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

一般式（１）



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1 ～ 8 の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数 6 ～ 10 の無置換又は置換アリール基を表し、 $R^5 \sim R^8$ は水素原子又はメチル基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に 0 ～ 50 の整数を表す。）

【請求項 2】 前記支持体が高分子フィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 全層が押出しダイ方式により同時に重層塗布されることにより、形成されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 前記重層塗布における塗布速度が、 100 m/min 以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、医療用記録媒体等に適した高画質な感熱記録材料に関する。

【0002】**【従来の技術】**

感熱記録方法は、（１）現像が不要である、（２）支持体が紙の場合、材質が一般紙に近い、（３）取扱いが容易である、（４）発色濃度が高い、（５）記録装置が簡便で信頼性が高く、安価である、（６）記録時の騒音が無い、（７）メンテナンスが不要である、等の利点があることから近年様々な分野で発達しており、例えば、ファクシミリやプリンター等の分野、POS等のラベル分野等に用途が拡大している。

【0003】

上記感熱記録に用いる感熱記録材料としては、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾ化合物とカップラーとの反応を利用したもの、等が従来から広く知られている。

【0004】

また、近年では、画像等をオーバーヘッドプロジェクターにより投影したり、画像等をライトテーブル上で直接観察したりする等のために、サーマルヘッドで直接記録することのできる、透明な支持体に感熱記録層を設けた感熱記録材料の開発が望まれている。特に透明な感熱記録材料は、医療用診断画像を作製するためのものとして、注目されている。

【0005】

このような透明な感熱記録材料は、それ自体の透明性は良好であるが、感熱プリンター等の感熱記録装置で印画等した場合にスティッキングや騒音が発生しやすいという問題があった。特に透明な感熱記録材料を医療用として用いる場合、高い透過濃度が要求されるため、サーマルヘッドで印加する熱エネルギーが大きくなり、スティッキング、記録時の騒音、サーマルヘッド摩耗等の問題が重大化

する。そのため、スティッキング、騒音を改善する目的で、感熱記録層上に顔料とバインダーを主成分とする保護層を設けることが行われている。また、保護層の他に、ガス遮断層、下塗り層、紫外線フィルター層、光反射防止層等も適宜設けられる。

【0006】

これらの層を支持体に設けるには、支持体上に順次各層を形成する他、すべての層をいっぺんに押出しダイ方式等により重層塗布する方法が知られている。

上記重層塗布する方法は、下層の影響を受けずハジキが発生しない点で好ましいが、製造効率を高めるために塗布速度を上げると、乾燥面にムラが生じ、面状が悪化する傾向にある。

特に、透明な感熱記録材料を用いて、医療用診断画像を作製する場合、細部まで明瞭な画像が形成されなければ正確な診断ができないが、感熱記録材料の面状悪化は形成画像に悪影響を与えることとなる。

【0007】

一方、上述の問題に対して、特定のアセチレングリコール誘導体を含有する感熱記録材料が提案され、面状故障が大幅に削減された（例えば、特許文献1参照。）。

感熱記録材料、特に医療用診断に応用される感熱記録材料は、更に面状故障を削減され、高品位な画像形成が可能であることが望まれている。

【0008】

【特許文献1】

特開 2002-283730号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記のごとき問題点に鑑みてなされたものでり、その目的は、面状が良好で高品位な画像形成が可能な感熱記録材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、以下の感熱記録材料を提供することにより解決される。

＜１＞ 支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有する感熱記録材料において、

前記保護層が下記一般式（１）で表されるアセチレングリコール誘導体を保護層の固形分に対し２質量％以上含有し、

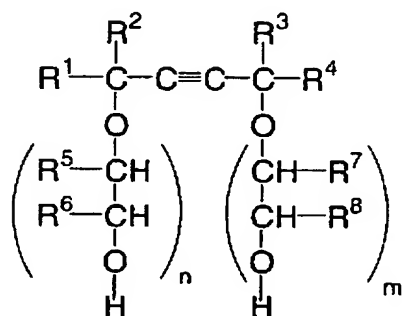
かつ非水溶性分散物を保護層の固形分に対し5質量%以上含有し、

更に非水溶性有機素材を乳化物として保護層の固形分に対し5質量%以上含有することを特徴とする感熱記録材料。

【 0 0 1 1 】

【化2】

一般式 (1)



【 0 0 1 2 】

(式中、R¹～R⁴は水素原子、炭素数1～8の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数6～10の無置換又は置換アリール基を表し、R⁵～R⁸は水素原子又はメチル基を表し、n及びmはそれぞれ独立に0～50の整数を表す。)

【0 0 1 3】

＜２＞ 前記支持体が高分子フィルムであることを特徴とする＜１＞に記載の感熱記録材料。

＜３＞ 全層が押出しダイ方式により同時に重層塗布されることにより、形成されていることを特徴とする＜１＞または＜２＞に記載の感熱記録材料。

＜４＞ 前記重層塗布における塗布速度が、 100 m/min 以上であることを特徴とする＜３＞に記載の感熱記録材料。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

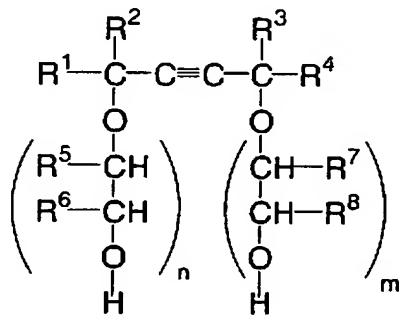
以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有し、前記保護層が下記一般式（１）で表されるアセチレングリコール誘導体を保護層の固形分に対し２質量％以上含有し、かつ非水溶性分散物を保護層の固形分に対し５質量％以上含有し、更に非水溶性有機素材を乳化物として保護層の固形分に対し５質量％以上含有することを特徴とし、更に必要に応じて、その他の層を有する。

【0015】

【化３】

一般式（１）



【0016】

式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数１～８の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数６～１０の無置換又は置換アリール基を表し、 $R^5 \sim R^8$ は水素原子又はメチル基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に０～５０の整数を表す。

【0017】

（保護層）

まず、保護層について詳しく説明する。前記保護層は、前記感熱記録層上に、又は、前記その他の層として中間層を前記感熱記録層上に設ける場合には、前記中間層上に形成される。

前記保護層は、保護層用塗布液を塗布することにより形成され、前記一般式（１）で表されるアセチレングリコール誘導体を保護層の固形分に対し２質量％以

上含有し、かつ非水溶性分散物を保護層の固形分に対し 5 質量%以上含有し、更に非水溶性有機素材を乳化物として保護層の固形分に対し 5 質量%以上含有する。

【0 0 1 8】

[アセチレングリコール誘導体]

前記一般式 (1) で表されるアセチレングリコール誘導体について説明する。

一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 の無置換又は置換アリール基を表し、 $R^5 \sim R^8$ は水素原子又はメチル基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に 0 ~ 5 0 の整数を表す。

【0 0 1 9】

一般式 (1) において、 n 及び m は 0 ~ 5 0 の整数を示し、 n と m との和が 6 以下であることが好ましく、 n と m とが共に 0 であることが最も好ましい。

また、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 の無置換又は置換アリール基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。また、置換基の例としては、エーテル基、エステル基等が挙げられる。

これらの中で、 R^2 及び R^3 はメチル基であり、 R^1 及び R^4 はイソブチル基であり、 n 及び m が 0 であることが好ましい。

【0 0 2 0】

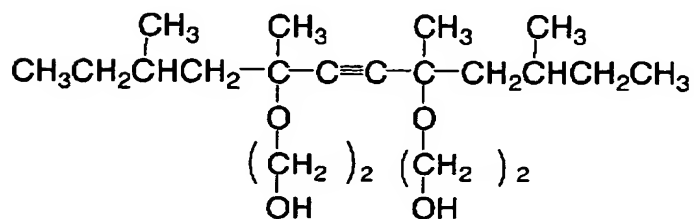
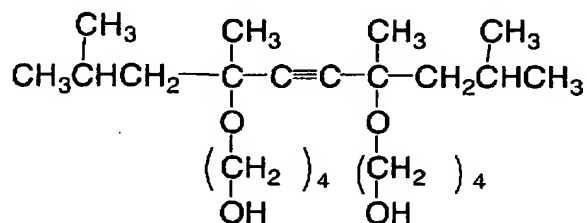
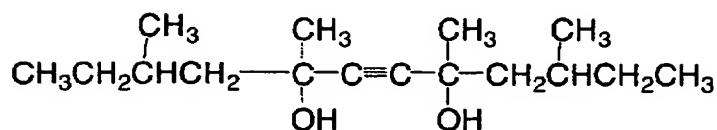
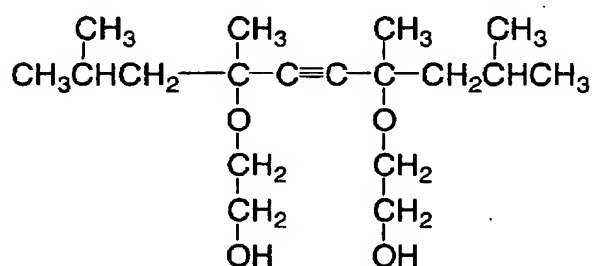
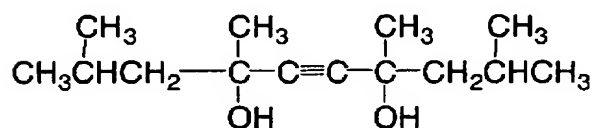
本発明における保護層は、前記一般式 (1) で表されるアセチレングリコール誘導体を保護層の固形分に対し 2 質量%以上含有しており、2 質量%以上 1 2 質量%以下の範囲で含有することが好ましく、2 質量%以上 8 質量%以下の範囲で含有することがより好ましい。前記一般式 (1) で表されるアセチレングリコール誘導体の保護層の固形分に対する含有率が 2 質量%未満であると面状欠陥が発生してしまう。

【0 0 2 1】

以下に、一般式（１）で表されるアセチレングリコール誘導体の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0022】

【化４】



【0023】

[非水溶性分散物]

また、本発明における保護層は、ヘッドガス付着防止、或いはスティッキング（融着）防止の為に添加される無機顔料、表面光沢調整剤、マット剤等の非水溶性の粒子を分散物（以下、単に「非水溶性分散物」という場合がある。）として含有する。

尚、前記スティッキング防止とは、感熱記録の際にサーマルヘッドが感熱記録材料に融着（スティッキング）したり、サーマルヘッドに記録カスが付着したり、異音が発生することを防止することをいう。

【0024】

前記保護層に用いられる無機顔料としては、その平均粒径、詳しくは、レーザー回折法で測定した50%体積平均粒径（レーザー回折粒度分布測定装置LA700（（株）堀場製作所製）により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒径。以下、単に、「平均粒径」ということがある。）が、0.10～5.00 μm であることが好ましく、特に、サーマルヘッドにより記録する際のヘッドと感熱記録材料との間におけるスティッキングや異音等の発生を防止する観点から、上記50%体積平均粒径が0.20～0.50 μm の範囲にあることがより好ましい。

この50%体積平均粒径が0.10～5.00 μm の範囲にあると、サーマルヘッドに対する摩耗の低減効果が大きく、サーマルヘッドと保護層中のバインダーとの間の溶着を防止する効果が大きく、その結果、印画時にサーマルヘッドと感熱記録材料の保護層とが接着する、いわゆるスティッキングを効果的に防止することができる。

【0025】

前記保護層中に含有される無機顔料としては、特に限定されるものではなく、公知の無機顔料を挙げることができるが、特に、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、酸化亜鉛等が好ましい。中でも、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムがより好ましい。これらの顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

また、前記顔料を、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、及び高級アルコールからなる群より選択される少なくとも一種により表面被覆してもよい。

前記高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等が挙げられ、中でもステアリン酸で表面被覆処理を施すことが特に好ましい。

【0026】

これらの無機顔料は、例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、各種界面活性剤等の分散助剤、好ましくは、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体アンモニウム塩の共存下で、ディゾルバー、サンドミル、ボールミル等の既知の分散機で、上述した平均粒径にまで分散して使用されることが好ましい。即ち、顔料の50%体積平均粒径が0.10～5.00 μm の範囲の粒径になるまで分散してから使用されることが好ましい。

【0027】

前記保護層中に含有される表面光沢調整剤としては、でんぷん粒子等が用いられる。

前記保護層中に含有されるマット剤としては、例えば、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られる澱粉等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、塩化ビニルまたは酢酸ビニル等の共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、スメクタイト粘土、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等が挙げられる。また、感熱記録材料の透明性を良好なものとする観点から、屈折率が1.45～1.75の微粒子状物質が好ましく、平均粒径としては、1～20 μm (特に1～10 μm)が好ましい。

これらは、前記無機顔料と同様に分散物として用いられる。

【0028】

本発明の感熱記録材料は、保護層中に非水溶性分散物を保護層の固形分に対し、5質量%以上含有し、10質量%以上70質量%以下の範囲で含有することが好ましく、20質量%以上40質量%以下の範囲で含有することがより好ましい。前記非水溶性分散物の保護層の固形分に対する含有量が5質量%未満であると

、ヘッドガス付着防止、スティッキング防止、表面光沢の調整という本発明における非水溶性分散物の効果が発揮されない。

【0029】

[非水溶性有機素材]

さらに、本発明における保護層は、広い印画エネルギー領域にわたり良好なヘッドマッチング性を維持するため、離型剤、潤滑剤及び滑り剤等の非水溶性有機素材を乳化物として含有する。

【0030】

本発明における非水溶性有機素材としては、常温で固体ないし液体のものを単独、或いは2種以上併用して用いることができる。常温で固体の潤滑剤の融点としては、160℃以下が好ましく、融点140℃以下がより好ましく、具体的には、ステアリン酸アミド（融点100℃）、メチロールステアリン酸アミド（融点101℃）、ポリエチレンワックス（融点110℃以下）、融点50～90℃のパラフィンワックス、グリセリントリー12-ヒドロキシステアラート（融点88℃）、オレイン酸アミド（融点73℃）、オレイン酸亜鉛（融点75℃）、ラウリン酸アミド（融点84℃）、ステアリン酸アルミニウム（融点102℃）、ステアリン酸マンガン（融点112℃）、ステアリン酸亜鉛（融点125℃）、ステアリン酸カルシウム（融点160℃）、エチレンビスステアロアミド（融点140℃）、ステアリン酸マグネシウム（融点132℃）、パルミチン酸マグネシウム（融点122℃）、ミリスチン酸マグネシウム（融点131℃）、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩（融点35℃）、下記構造式（1）～（3）で示されるアミド化合物等を挙げることができる。

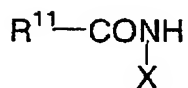
この中でも特にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アミド、ステアリン酸、グリセリントリー12-ヒドロキシステアラート、下記一般式（A）で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩を適宜組み合わせたものが、搬送トルク、記録音、スティッキング等の観点で好ましい。

常温で液体の潤滑剤としては、シリコンオイル、流動パラフィン、ラノリンなどが挙げられる。この中では特にシリコンオイルが好ましい。シリコンオイルとしては常温での粘度200～10万c p sのものが好ましい。また、該シリコン

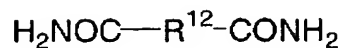
オイルはカルボキシル基、ポリオキシエチレン基、アミノ基などで変性されていてもよい。

【0031】

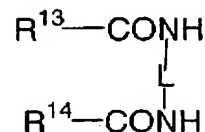
【化5】



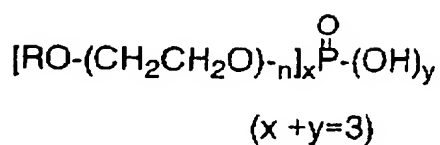
構造式 (1)



構造式 (2)



構造式 (3)



一般式 (A)

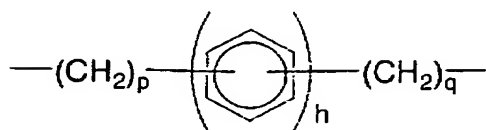
【0032】

構造式 (1)、(2) 及び (3) 中、XはH、又はCH₂OHを表し、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴は炭素数8～24の飽和又は不飽和のアルキル基で分岐してもよく、ヒドロキシ化してもよい。R¹³とR¹⁴は同一でも異なってもよい。

Lは下記の構造式 (4) で表される。

【0033】

【化6】



構造式 (4)

【0034】

構造式 (4) 中、p+q=0～8である。

これらのうち、特に構造式 (1)、構造式 (3) で表される化合物が好ましく

、 R^{11} 、 R^{13} と R^{14} は炭素数が12～20の飽和又は不飽和のアルキル基が好ましい。アルキル基は、分岐してもよく、構造中にヒドロキシ基を有していてもよい。 $p+q$ は、 $h=0$ の場合、0～4、特に2が好ましく、 $h=1$ の場合、0～2が好ましい。

【0035】

本発明における非水溶性有機素材は、溶剤（好ましくは有機溶媒）に溶かした後、水溶性高分子や各種界面活性剤等の分散剤の共存下、ホモジナイザー、ディゾルバー、コロイドミル等の既知の乳化装置で乳化物の形で用いられる。

また、常温で液体の素材をそのまま自己乳化させた乳化分散物、溶剤を使用して乳化後に脱溶剤処理を行なった乳化分散物、高温高压乳化法により有機素材溶解時に有機溶剤を含有しない乳化分散物等、乳化分散法については特に限定されない。

前記乳化物の好ましい平均粒子径は0.1～5.0 μm で、0.1～2 μm が更に好ましい。ここでいう平均粒子径は、ホリバ製作所 レーザー回折粒度分布測定装置 LA700で透過率75%±1%で測定した50%平均粒子径をさす。

【0036】

本発明の感熱記録材料は、保護層中に非水溶性有機素材を、乳化物として保護層の固形分に対し5質量%以上含有することを特徴とし、7質量%以上40質量%以下の範囲で含有することが好ましく、10質量%以上30質量%以下の範囲で含有することがより好ましい。

前記非水溶性有機素材の保護層の固形分に対する含有量が5質量%未満であると、ヘッドガス付着防止、或いはスティッキング（融着）防止という効果が発揮されない。

【0037】

また、保護層が非水溶性有機素材を含有することにより、特に面状欠陥が発生しやすいが、保護層に前記一般式（1）で表されるアセチレングリコール誘導体を添加することにより、面状欠陥が発生するのを有効に防止することができる。

【0038】

前記保護層が含有するバインダーとしては、透明性を良好なものとする観点から、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。

【0039】

前記保護層には、公知の硬膜剤等が含有されていてもよい。

また、前記感熱記録層（あるいは中間層）上に保護層を均一に形成するため、保護層用塗布液には界面活性剤を添加することが好ましい。該界面活性剤としては、スルホ琥珀酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等が挙げられ、具体的には、ジー（2-エチルヘキシル）スルホ琥珀酸、ジー（n-ヘキシル）スルホ琥珀酸等のナトリウム塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

更に、前記保護層中には、感熱記録材料の帯電防止の目的で界面活性剤、金属酸化物微粒子、無機電解質、高分子電解質等を添加してもよい。

【0040】

前記保護層は、単層構造であってもよいし、二層以上の積層構造であってもよい。前記保護層の乾燥塗布量は $0.2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0041】

（感熱記録層）

前記感熱記録層は、少なくとも発色成分を含有してなり、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0042】

〔発色成分〕

前記感熱記録層は、未処理時には優れた透明性を有し、加熱により呈色する性質を有するものであれば、いかなる組成のものでも使用することができる。

このような感熱記録層としては、実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを含有する、いわゆる二成分型感熱記録層が挙げられるが、発色成分A又は発色成分Bは、マイクロカプセルに内包されることが好ましい。この二成分型感熱記録層を構成する二成分の組合せとしては、下記（a）～（m）のようなものが挙げられる。

【0043】

- (a) 電子供与性染料前駆体と、電子受容性化合物との組合せ。
- (b) 光分解性ジアゾ化合物と、カプラーとの組合せ。
- (c) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンの還元剤との組合せ。
- (d) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸塩と、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。
- (e) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀等との塩等の有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は、前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。
- (f) 硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の(重)金属硫酸塩と、N-ア-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。
- (g) ステアリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- (h) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- (i) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。
- (j) カプロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。
- (k) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩と、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。
- (l) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成する物。
- (m) ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

【0044】

これらの中でも、本発明の感熱記録材料においては、(a) 電子供与性染料前

駆体と電子受容性化合物との組合せ、(b) 光分解性ジアゾ化合物とカップラーとの組合せ、又は(c) 有機金属塩と還元剤との組合せを用いることが好ましく、特に上記(a)又は(b)の組合せであることがより好ましい。

【0045】

また、本発明の感熱記録材料は、 $(\text{拡散透過率} / \text{全光透過率}) \times 100 (\%)$ から算出されるヘイズ値を下げるように感熱記録層を構成することにより、透明性に優れた画像を得ることができる。このヘイズ値は材料の透明性を表す指数で、一般には、ヘイズメーターを使用して全光透過量、拡散透過光量、平行透過光量から算出される。

【0046】

本発明において、上記ヘイズ値を下げる方法としては、例えば、感熱記録層に含まれる前記発色成分A、Bの両成分の50%体積平均粒径を $1.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下とし、かつバインダーを感熱記録層の全固形分の30~60質量%の範囲で含有させる方法、前記発色成分A、Bのいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を塗布乾燥後に実質的に連続層を構成するような、例えば、乳化物のようなもの(乳化分散物など)として使用する方法等が挙げられる。また、感熱記録層に使用する成分の屈折率をなるべく一定の値に近づける方法も有効である。

尚、前記50%体積平均粒径とは、レーザ回折粒度分布測定装置LA700(株)堀場製作所製)により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒径(以下、単に「平均粒径」という。)をいう。以下同様とする。

【0047】

次に、前記感熱記録層に好ましく使用される、前記組成の組合せ(a、b、c)について、以下に詳細に説明する。

ー (a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せー

本発明において好ましく使用される電子供与性染料前駆体は、実質的に無色のものであれば特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは、酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであり、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有して

おり、電子受容性化合物と接触した場合に、これらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物であることが好ましい。

【0048】

前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ピリジン系化合物、ピラジン系化合物等が挙げられる。

【0049】

前記フタリド類の具体例としては、米国再発行特許明細書第23, 024号、米国特許明細書第3, 491, 111号、同第3, 491, 112号、同第3, 491, 116号、同第3, 509, 174号等に記載された化合物が挙げられる。

前記フルオラン類の具体例としては、米国特許明細書第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 462, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3, 959, 571号等に記載された化合物が挙げられる。

前記スピロピラン類の具体例としては、米国特許明細書第3, 971, 808号等に記載された化合物が挙げられる。

前記ピリジン系及びピラジン系化合物類としては、米国特許明細書第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号等に記載された化合物が挙げられる。

前記フルオレン系化合物の具体例としては、特願昭61-240989号公報等に記載された化合物が挙げられる。

これらの中でも、特に、黒発色の2-アリアルアミノ-3-[H、ハロゲン、アルキル又はアルコキシ-6-置換アミノフルオラン]が好ましく挙げられる。

【0050】

具体的には、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ

フルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアニリノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トリイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N- γ -エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N- γ -エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N- γ -プロポキシプロピルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0051】

前記電子供与性染料前駆体と作用する電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が挙げられ、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

具体的には、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(

4'-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) オクタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) -2-メチル-ペンタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) -2-エチル-ヘキサン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 4-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) 酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類；

【0052】

3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3- α - α -ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β -p-メトキシフェノキシエトキシ) サリチル酸等のサリチル酸誘導体；

【0053】

又は、その多価金属塩（特に、亜鉛、アルミニウムが好ましい）；p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 β -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル) エステル等のオキシ安息香酸エステル類；p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられる。

中でも、良好な発色特性を得る観点からビスフェノール類が特に好ましい。

また、上記の電子受容性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0054】

-(b) 光分解性ジアゾ化合物とカップラーとの組合せ-

前記光分解性ジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分であるカップラーとカップリング反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長域の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が存在しても発色能力を持たなく

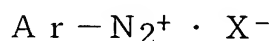
なる光分解性のジアゾ化合物である。

この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカップラーとが反応して生成するジアゾ色素により決定される。従って、ジアゾ化合物、或いは、カップラーの化学構造を変えることにより、容易に発色色相を変えることができ、その組み合わせ次第で、任意の発色色相を得ることができる。

【0055】

本発明において好ましく使用される光分解性ジアゾ化合物としては、芳香族系ジアゾ化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物等が挙げられる。

前記芳香族ジアゾニウム塩としては、下記式で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、前記芳香族ジアゾニウム塩は、光定着性に優れ、定着後の着色ステインの発生の少なく、発色部の安定なものが好ましく用いられる。



前記式中、Arは、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素環基を表し、N₂⁺はジアゾニウム基を表し、X⁻は酸アニオンを表す。

【0056】

前記ジアゾスルフォネート化合物としては、近年多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。

【0057】

前記ジアゾアミノ化合物としては、ジアゾ基を、ジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせることにより得ることができ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。

これらのジアゾ化合物の詳細については、例えば、特開平2-136286号公報等に詳細に記載されている。

【0058】

一方、上述のジアゾ化合物とカップリング反応するカップラーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンをはじめ、特開昭 6 2 - 1 4 6 6 7 8 号公報等に記載されているものが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

前記感熱記録層において、ジアゾ化合物とカップラーとの組合せによるものを用いる場合、これらのカップリング反応は塩基性雰囲気下で行うことによりその反応をより促進させることができる観点から、増感剤として、塩基性物質を添加してもよい。

前記塩基性物質としては、水不溶性又は難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が挙げられ、例えば、無機又は有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素又はそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類又はピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。

これらの具体例としては、例えば、特開昭 6 1 - 2 9 1 1 8 3 号公報等に記載されたものが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

ー (c) 有機金属塩と還元剤との組合せー

前記有機金属塩としては、具体的には、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキン酸銀又はベヘン酸銀等の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩；ベンゾトリアゾール銀塩、ベンズイミダゾール銀塩、カルバゾール銀塩又はフタラジノン銀塩等のイミノ基を有する有機化合物の銀塩；s-アルキルチオグリコレート等の硫黄含有化合物の銀塩；安息香酸銀、フタル酸銀等の芳香族カルボン酸の銀塩；エタンスルホン酸銀等のスルホン酸の銀塩；o-トルエンスルフィン酸銀等のスルフィン酸の銀塩；フェニルリン酸銀等のリン酸の銀塩；バルビツール酸銀、サッカリン酸銀、サリチルアストキシムの銀塩又はこれらの任意の混合物が挙げられる。

これらの内、長鎖脂肪族カルボン酸銀塩が好ましく、中でもベヘン酸銀がより好ましい。また、ベヘン酸をベヘン酸銀と共に使用してもよい。

【0061】

前記還元剤としては、特開昭53-1020号公報第227頁左下欄第14行目～第229頁右上欄第11行目の記載に基づいて適宜使用することができる。中でも、モノ、ビス、トリス又はテトラキスフェノール類、モノ又はビスナフトール類、ジ又はポリヒドロキシナフタレン類、ジ又はポリヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシモノエーテル類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラズリン類、ピラズロン類、還元性糖類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、レダクトン類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等を使用することが好ましい。

上記のうち、ポリフェノール類、スルホンアミドフェノール類又はナフトール類等の芳香族有機還元剤が特に好ましい。

【0062】

感熱記録材料の十分な透明性を確保するためには、前記感熱記録層に（a）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、又は（b）光分解性ジアゾ化合物とカップラーとの組合せを用いることが好ましい。また、本発明では、前記発色成分Aと発色成分Bのいずれか一方を、マイクロカプセル化して使用することが好ましく、前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化して使用することがより好ましい。

【0063】

（マイクロカプセル）

以下に、マイクロカプセルの製造方法について詳述する。

マイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法等があり、いずれの方法も採用することができる。

上記の通り、本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化することが好ましく、特に、カプセルの芯となる電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相中に混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重

合法を採用することが好ましい。

【0064】

前記高分子物質を形成するリアクタントは、油滴内部及び／又は油滴外部に添加される。前記高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン－アクリレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。

【0065】

例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、2以上のアミノ基を有するプレポリマー、ピペラジン若しくはその誘導体又はポリオール等と、を上記水相中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0066】

また、例えば、ポリウレアとポリアミドからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えば、ポリイソシアナート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、酸クロライド若しくはポリアミン、ポリオール）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより調製することができる。このポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0067】

前記ポリイソシアナート化合物としては、3官能以上のイソシアナート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアナート化合物を併用してもよい。

具体的には、キシレンジイソシアナート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート及びその水添物、イソホロンジイソシ

アナート等のジイソシアナートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアナートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0068】

前記ポリイソシアナートは、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12 μ mで、カプセル壁の厚みが0.01～0.3 μ mとなるように添加されることが好ましい。分散粒子径は0.2～10 μ m程度が一般的である。

【0069】

ポリイソシアナートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして水相中及び／又は油相中に添加するポリオール又は／及びポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

ポリイソシアナート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

【0070】

また、前記マイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の荷電調節剤、或いは、その他任意の添加物質を加えることができる。これらの添加剤は壁形成時又は任意の時点でカプセルの壁に含有させることができる。

また、必要に応じてカプセル壁表面の帯電性を調節するために、ビニルモノマー等のモノマーをグラフト重合させてもよい。

【0071】

更に、マイクロカプセル壁をより低温な状況下でも物質透過性に優れ、発色性に富む壁質とするため、壁材として用いるポリマーに適合した可塑剤を用いることが好ましい。該可塑剤は、その融点が50℃以上のものが好ましく、更に該融点が120℃以下のものがより好ましい。このうち、常温下で固体状のものを好適に選択して用いることができる。

例えば、壁材がポリウレア、ポリウレタンからなる場合、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。

【0072】

前記の油相の調製に際し、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときに用いられる疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。

具体的には、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、エステル類を使用することが乳化分散物の乳化安定性の観点から特に好ましい。

【0073】

前記エステル類としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸クレジルフェニル等のリン酸エステル類；フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オク

チル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル；テトラヒドロフタル酸ジオクチル；安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル；アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル等のアビエチン酸エステル；アジピン酸ジオクチル；コハク酸イソデシル；アゼライン酸ジオクチル；シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル等のシュウ酸エステル；マロン酸ジエチル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル；クエン酸トリブチル；ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル等のソルビン酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル；ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル等のエチレングリコールエステル類；トリアセチン；炭酸ジエチル；炭酸ジフェニル；炭酸エチレン；炭酸プロピレン；ハウ酸トリブチル、ハウ酸トリペンチル等のハウ酸エステル等が挙げられる。

【0074】

これらの中でも、特にリン酸トリクレジルを単独又は混合して用いた場合、乳化物の安定性が最も良好となり好ましい。上記のオイル同士又は他のオイルとの併用による使用も可能である。

【0075】

カプセル化しようとする電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物の前記疎水性有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。このような低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が好ましく挙げられる。

【0076】

前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を感熱記録材料の感熱記録層に含有する場合、該電子供与性染料前駆体の含有量としては、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。また、光分解

性ジアゾ化合物の含有量としては、 $0.02 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、発色濃度の点から $0.10 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

前記電子供与性染料前駆体の含有量が上記範囲にあると、十分な発色濃度が得られ、また、両者の含有量が 5.0 g/m^2 以内であると、十分な発色濃度が保持され、かつ、感熱記録層の透明性を保持することができる。

【0077】

一方、用いる水相には保護コロイドとして水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、周知の乳化用界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して $0.1 \sim 5\%$ が好ましく、 $0.5 \sim 2\%$ がより好ましい。

【0078】

水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。

好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

【0079】

乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相とを、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を $30 \sim 70^\circ\text{C}$ に加温することが好ましい。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同

士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行うことが好ましい。

【0080】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のマイクロカプセルを得ることができる。

【0081】

(乳化分散物)

電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を芯物質としてカプセル化した場合には、用いる電子受容性化合物、又はカプラーは、例えば、水溶性高分子及び有機塩基、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。

更に、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することもできる。好ましい乳化分散粒子径は1 μ m以下である。

【0082】

この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。

中でもエステル類を使用することが、乳化分散液の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0083】

上記の保護コロイドとして含有される水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができ、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ま

しく、その具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその変成物、ポリアクリル酸アミドまたはその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

これらの中でも、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が特に好ましい。

【0084】

また、油相の水相に対する混合比（油相重量／水相重量）は、0.02～0.6が好ましく、0.1～0.4がより好ましい。該混合比が0.02～0.6の範囲内であると、適度の粘度に保持でき、製造適性に優れ、塗布液安定性に優れる。

【0085】

本発明の感熱記録材料において電子受容性化合物を用いる場合、該電子受容性化合物は、前記電子供与性染料前駆体1質量部に対して、0.5～30質量部が好ましく、1.0～10質量部がより好ましい。

また、本発明の感熱記録材料においてカプラーを用いる場合、該カプラーは、前記ジアゾ化合物1質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。

【0086】

（感熱記録層用塗布液）

感熱記録層用塗布液は、例えば、上記のように調製したマイクロカプセル液と乳化分散物とを混合することにより、調製することができる。ここで、前記マイクロカプセル液の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子、並びに前記乳化分散物の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子は、前記感熱記録層におけるバインダーとして機能する。また、これら保護コロイドとは別にバインダーを添加、混合して、感熱記録層用塗布液を調製してもよい。

【0087】

前記添加されるバインダーとしては、水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。

また、これらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を添加することもできる。

【0088】

前記感熱記録層用塗布液を支持体上に塗布する際、水系又は有機溶剤系の塗布液に用いる公知の塗布手段が用いられるが、この場合、感熱記録層用塗布液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するため、本発明の感熱記録材料においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン又はその共重合体、ポリエステル又はその共重合体、ポリエチレン又はその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート系樹脂又はその共重合体、メタアクリレート系樹脂又はその共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を使用することができる。

【0089】

(他の成分)

以下に、感熱記録層に用いることのできる他の成分について述べる。

前記他の成分としては、特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、公知の熱可融性物質、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

他の成分の塗布量としては、 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。尚、他の成分は、前記マイクロカプセル内に添加してもよいし、前記マイクロカプセル外に添加してもよい。

【0090】

前記熱可融性物質は、熱応答性の向上を図る目的で感熱記録層に含有させることができる。

前記熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、脂肪族アミド、ウレイド等が挙げられる。これらの例は、特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号の各公報等に記載されている。

【0091】

前記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号の各公報、米国特許2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号の各明細書等に記載されている。

【0092】

前記酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭59-155090号、同60-107383号、同60-107384号、同61-137770号、同61-139481号、同61-160287号の各公報等に記載されている。

【0093】

前記感熱記録層は、サーマルヘッドの僅かな熱伝導の差異等から生ずる濃度ムラ等を抑え高画質な画像を得るため、飽和透過濃度 (D_{T-max}) を得るのに必要なエネルギー量幅、即ち、ダイナミックレンジが広い感熱記録層であることが好

ましい。本発明の感熱記録材料は上記のような感熱記録層を有し、 $90 \sim 150 \text{ mJ/mm}^2$ の範囲の熱エネルギー量で、透過濃度 $D_{T-\max} 3.0$ を得ることができる特性を有する感熱記録層であることが好ましい。

【0094】

前記感熱記録層は、塗布、乾燥後の乾燥塗布量が $1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ になるように塗布されること、及び該層の厚みが $1 \sim 25 \mu\text{m}$ になるように塗布されること好ましい。感熱記録層は、2層以上積層して用いることも可能である。この場合、全感熱記録層の塗布、乾燥後の乾燥塗布量が $1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0095】

[その他の層]

本発明の感熱記録材料は、前記支持体の感熱記録層及び保護層を有する側に、その他の層として、中間層、下塗り層等を設けることができる。

—中間層—

前記感熱記録層上には、中間層が形成されることが好ましい。

前記中間層は、層の混合防止や画像保存性に対して有害なガス（酸素等）の遮断のために設けられる。使用するバインダーは特に制限はなく、系に応じて、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等を用いることができる。また、塗布適性付与のため、種々の界面活性剤を添加してもよい。また、ガスバリア性をより高めるため、雲母等の無機微粒子を前記バインダーに対して $2 \sim 20$ 質量%、より好ましくは $5 \sim 10$ 質量%添加してもよい。

【0096】

—下塗り層—

また、支持体から感熱記録層が剥がれることを防止する目的で、前記感熱記録層や保護層等を塗布する前に支持体上に予め下塗り層を形成しておいてもよい。

前記下塗り層は、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いてなり、該層の厚みとしては、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0097】

前記下塗り層上に感熱記録層を塗布する際、感熱記録層用塗布液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化することがあるので、下塗り層はグルタルアルデヒド、2, 3-ジヒドロキシー-1, 4-ジオキサン等のジアルデヒド類又はホウ酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが好ましい。前記硬膜剤の添加量は、下塗り層の乾燥質量に対して0.2～3.0質量%の範囲で、所望の硬化度に合わせて適宜、添加することができる。

【0098】

[支持体]

本発明の感熱記録材料では、透明な感熱記録材料を得るために、透明支持体を用いることが好ましい。透明支持体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等の高分子フィルムが好ましく、これらを単独で、或いは貼り合わせて使用することができる。

上記合成高分子フィルムの厚みは、25～250 μm が好ましく、50～200 μm がより好ましい。

【0099】

また、上記の合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよい。高分子フィルムを着色する方法としては、樹脂フィルムを成形する前に樹脂に染料を混練してフィルムを成形する方法、染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製し、これを無色透明な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えば、グラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0100】

特に、本発明の透明な感熱記録材料をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、透明な非画像部分を透過するシャーカステン光により幻惑が生じ見づらい画像になることがある。

これを避けるため、透明支持体としては、JIS-Z8701記載の方法によ

り規定された色度座標上の、A ($x=0.2805$, $y=0.3005$)、B ($x=0.2820$, $y=0.2970$)、C ($x=0.2885$, $y=0.3015$)、D ($x=0.2870$, $y=0.3040$) の4点で形成される四角形の領域内に青く着色された合成高分子フィルムを用いることが特に好ましい。

【0101】

前記支持体の感熱記録層と保護層とを有する側と逆側には、バック層を少なくとも有することが好ましく、必要に応じて紫外線フィルター層、光反射防止層等の他の層を有していてもよい。

〈バック層〉

前記バック層は、少なくとも水溶性バインダーを含有してなり、特に水溶性バインダーを多く含む層に構成される。バック層は、単一で構成されたものであってもよいし、二層以上の複数層で構成されたものであってもよい。また、必要に応じて硬膜剤、マット剤、紫外線吸収剤、染料、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤等の他の成分を含有していてもよい。

【0102】

前記単一若しくは複数層からなるバック層は、水溶性バインダーの総塗布量が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ となるように塗布して形成することができる。即ち、バック層をなす単層中に含まれる水溶性バインダー量、若しくはバック層をなす二層以上の複数層中に含まれる水溶性バインダーの合計量を $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ とする。

中でも、他に支障を来すことなく、水溶性バインダーの塗布量を高めながら良好に塗布形成できる点で、二層以上の複数層で構成されることが好ましい。

【0103】

前記総塗布量が上記範囲にないと、熱印画後のカール等の変形を効果的に防止することができない。特に 1 g/m^2 未満であると、感熱記録層及び保護層を有する側とのバランスが保てず、記録後の変形を回避することができない。また、 10 g/m^2 を超えると、逆にバック層側にカール変形するなど、感熱記録層及び保護層を有する側とのバランスが保てなくなる。

【0104】

前記水溶性バインダーとしては、例えば、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合

体、珪素変性ポリビニルアルコール、アセチル変性ポリビニルアルコール、フッ化アセチル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレンーマレイン酸共重合体加水分解物、スチレンーマレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子及びスチレンーブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリルーブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチルーブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマー等が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

前記水溶性バインダーの中でも、ゼラチン類が好ましく、該ゼラチンとしては、特に等電点の低いアルカリ処理ゼラチン、アミノ基を反応させた誘導体ゼラチン（例えば、フタル化ゼラチン等）等が好ましい。

前記水溶性バインダーは、一種で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。また、バック層が二層以上の複数層からなる場合には、その少なくとも二層はゼラチンを含有することが好ましく、ゼラチンと共に他の水溶性バインダーを含んでいてもよい。

【 0 1 0 6 】

他の成分として、水溶性バインダー（特にゼラチン）と作用させて塗布膜を固め、耐水性を付与する目的で、硬膜剤を含有してもよい。

前記硬膜剤としては、例えば、” THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FORTH EMOTION”（T.H. James 著）の p. 7 7 ~ 8 7 に記載のものが挙げられ、ビニルスルホン系化合物が好ましい。

【 0 1 0 7 】

また、搬送性の改良、光反射防止の目的で、マット剤を含有してもよい。

前記マット剤としては、保護層中に含有されるマット剤と同様のマット剤を用いることができる。

【 0 1 0 8 】

また、塗布助剤又は帯電防止剤として、支持体からみて最外層となるバック層にフッ素系界面活性剤を添加することが好ましい。

前記フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、N-プロピル-N-オキシエチレンパーフルオロオクタンスルホンアミドブチルスルホン酸ナトリウム、トリメチル（プロピレンアミノスルホニルパーフルオロオクタン）アンモニウムクロリド、N-プロピル-N-オキシエチレンパーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、等が挙げられる。

【0109】

前記バック層には、バック層を塗布形成する場合の塗布を円滑に行う目的で、塗布液の粘度調整を行う増粘剤を添加してもよい。記録後の画像の耐光性を高める目的で、紫外線吸収剤を添加してもよい。前記増粘剤、紫外線吸収剤は、公知のものの中から適宜選択することができる。

【0110】

感熱記録材料の色相改良の観点から、各種染料、例えば、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6 等、を添加してもよい。

【0111】

バック層形成用の塗布液の安定性を保つ目的で、例えば水酸化ナトリウムなど、pHの調整が可能なpH調整剤を添加してもよい。

また、バック層形成の塗布液、及び感熱記録材料の劣化防止の目的で、防腐剤を添加してもよい。該防腐剤としては、公知のものの中から適宜選択できる。

【0112】

バック層が複数層からなる場合、上記の他の成分はいずれの層に含まれていてもよい。また、他の成分は本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有できる。

前記バック層を塗布形成する場合の塗布方法としては、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法を適用できる。前記バック層を複数層で構成する場合には、重層塗布してもよい。

【0113】

支持体の感熱記録層及び保護層を有しない側には、前記バック層のほか、印画後短時間でのカールの大きさが平衡に達する前の挙動を調整できる点で、該バック層に隣接して、ポリビニルアルコールを含む層（以下、「PVA層」ということがある。）を有していてもよい。該層は、支持体のバック層を有する側において、支持体からみて最も離れたバック層表面に設けられてもよく、支持体とバック層との間に設けられてもよく、またバック層が複数層からなる場合には、バック層とバック層との間に設けられてもよい。前記PVA層は、複数形成されていてもよい。

【0114】

前記ポリビニルアルコールとしては、例えば、完全鹸化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール、等が好適である。

前記ポリビニルアルコールのPVA層における含有量としては、該層の固形分（質量）の50～100質量%が好ましい。

【0115】

前記PVA層は、更に界面活性剤を含有していてもよい。該界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール、等が挙げられる。

【0116】

前記PVA層は、前記バック層と同様、ポリビニルアルコールを含んで調製された塗布液を塗布等して形成することができ、該層の層厚としては、0.5～10 μ mが好ましい。

【0117】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、感熱記録層形成用塗布液を塗布して感熱記録層を形成し、該感熱記録層上に、保護層用塗布液を塗布して保護層を形成し、更に必要に応じて、その他の層を形成してなる。

【0118】

ここで使用される支持体は、本発明の感熱記録材料に使用される既に説明した

支持体を用いることができる、また前記感熱記録層形成用塗布液としては、前述した感熱記録層形成用塗布液を用いることができ、保護層用塗布液も既述した前記一般式(1)で表されるアセチレングリコール誘導体、非水溶性分散物、及び乳化物として非水溶性有機素材を含む保護層用塗布液を用いることができる。またその他の層としては、前述した下塗り層、中間層等のその他の層が挙げられる。本発明の感熱記録材料はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的にはエクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、ナイフコーティング、浸漬コーティング、フローコーティングまたは米国特許第2681294号に記載の種類のホッパーを用いる押し出しコーティングを含む種々のコーティング操作(押し出しダイ方式)が用いられる。該押し出しダイ方式としては、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊 1997)399頁～536頁に記載のエクストルージョンコーティングまたは、スライドコーティングが好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また所望により同書399頁～536頁に記載の方法、米国特許第2761791号及び英国特許第837095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。乾燥としては乾球温度20～65℃、好ましくは25～55℃、湿球温度10～30℃、好ましくは15～25℃の乾燥風で乾燥される。

【0119】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層及び保護層が同時に形成されたものでもよく、その場合、前記感熱記録層形成用塗布液と前記保護層用塗布液とを含む全層が前記押し出しダイ方式により、同時に重層塗布することにより形成されていることが好ましい。全層を前記押し出しダイ方式により、同時に重層塗布することにより面状がより良好となり好ましい。

前記重層塗布における塗布速度は、生産性の観点から100m/min以上であることが好ましく、140m/min以上であることがより好ましい。一般的に塗布速度が高速なほど面状欠陥の発生頻度が多くなるが、本発明は塗布速度が

高速の場合でも面状欠陥の発生頻度が少ないため、前記重層塗布における塗布速度が高速なほど、面状が改良される効果が顕著に現れる。

【0120】

本発明の感熱記録材料は、サーマルヘッド等の発熱素子により好適に画像を記録することができる。前記サーマルヘッドとしては、感熱記録材料に接触する最上層の炭素比率が90%以上となるように既知の製膜装置を用いてグレース層上に発熱抵抗体と電極を具備する加熱素子に保護層を設けたものが好適に用いられる。ヘッド保護層は二層以上でもよいが、少なくとも最上層は炭素比率が90%以上であることが必要である。

【0121】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中「%」は「質量%」を意味する。

(実施例1)

<第一バック層用塗布液の調製>

下記組成に水を加え、全量を28.54リットルとなるよう調製し、第一バック層用塗布液（以下、「BC層用塗布液」という。）を得た。尚、本層における水溶性バインダー量は、下記石灰処理ゼラチンと「球形PMMAマット剤12%を含むゼラチン分散物」中のゼラチンとの合計量である。

【0122】

[BC層用塗布液の組成]

- ・石灰処理ゼラチン（水溶性バインダー）…1000 g
 - ・球形PMMAマット剤（平均粒子径5.7 μ m）12%を含むゼラチン分散物… 334 g
 - ・下記構造式〔1〕～〔5〕で表わされる化合物を以下の含有率で含む紫外線吸収剤の乳化物…1517 g
- 〔乳化物1 kg当たりの紫外線吸収剤含有量は、
- 構造式〔1〕で表される化合物…14.9 g
 - 構造式〔2〕で表される化合物…12.7 g

構造式 [3] で表される化合物 … 14.9 g

構造式 [4] で表される化合物 … 21.1 g

構造式 [5] で表される化合物 … 44.5 g

である。]

・ 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン … 1.72 g

・ ポリ-p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム … 22.5 g

(分子量約 40 万)

・ 下記構造式 [6] で表わされる化合物 … 8.45 g

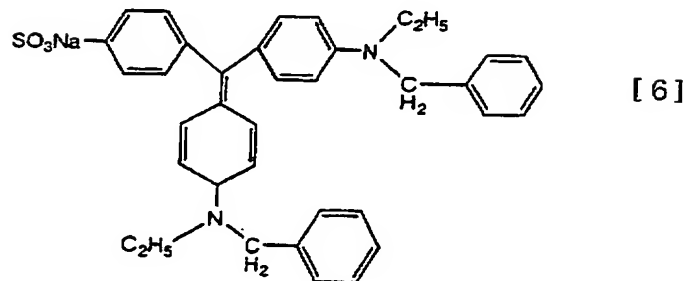
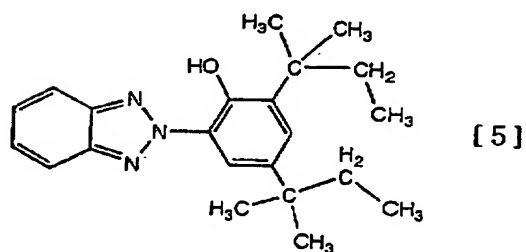
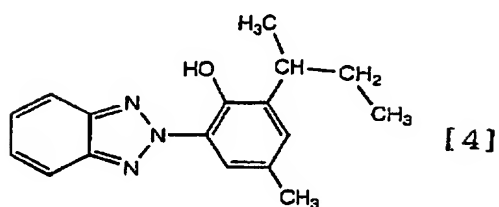
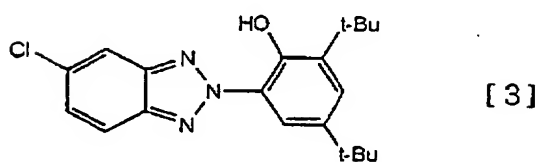
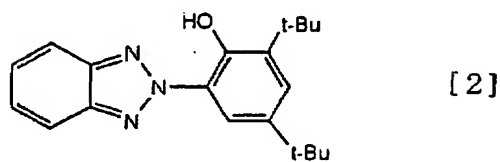
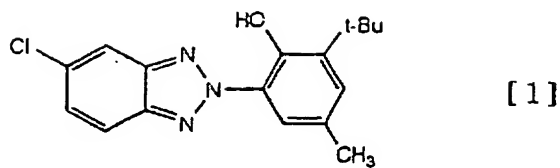
・ ポリエチルアクリレートのラテックス 20% 液 … 3219 ml

・ N, N-エチレン-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) … 75.0 g

・ 1, 3-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) プロパン … 25.0 g

【0123】

【化 7】



【0124】

<第二バック層用塗布液の調製>

下記組成に水を加え、全量を25.00リットルとなるよう調製し、第二バツ

ク層用塗布液（以下、「BPC層用塗布液」という。）を得た。尚、本層における水溶性バインダー量は、下記石灰処理ゼラチンと「球形PMMAマット剤15%を含むゼラチン分散物」中のゼラチンとの合計量である。

【0125】

[BPC層用塗布液の組成]

・石灰処理ゼラチン（水溶性バインダー）	… 1000 g
・球形PMMAマット剤（平均粒子径0.70 μ m）15%を含むゼラチン分散物	… 1038 g
・1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	… 2.09 g
・p-tert-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエチルスルホン酸ナトリウム	… 9.53 g
・ポリアクリル酸ナトリウム（分子量約10万）	… 57.9 g
・ポリ-p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム（分子量約40万）	… 22.5 g
・N-プロピル-N-ポリオキシエチレン-パーフルオロオクタンスルホン酸アミドブチルスルホン酸ナトリウム	… 0.37 g
・ヘキサデシルオキシノニル（エチレンオキシ）-エタノール	… 8.97 g
・1N水酸化ナトリウム水溶液	… 28.1 g
・N,N-エチレン-ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）	… 18.0 g
・1,3-（ビニルスルホニルアセトアミド）プロパン	… 6.0 g

【0126】

<BC層及びBPC層の形成>

JIS-Z8701に記載の方法により規定された色度座標で $x=0.2850$ 、 $y=0.2995$ に青色染色した透明PET支持体（厚さ180 μ m）を用意し、上記より得たBC層用塗布液及びBPC層用塗布液を、該透明PET支持体上に、支持体に近い側からBC層用塗布液、BPC層用塗布液の順でそれぞれの塗布量が47.4 ml/m²、13.4 ml/m²となるように、スライドビー

ド方式により同時重層塗布、乾燥した。塗布、乾燥条件は以下の通りである。

【0127】

塗布スピードは 160 m/min とし、コーティングダイ先端と支持体との間隙を $0.10\sim0.30\text{ mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $196\sim882\text{ Pa}$ 低く設定した。支持体は予め塗布前にイオン風にて徐電しておいた。

引き続き、チリングゾーンにおいて、乾球温度 $10\sim20^\circ\text{C}$ の風で塗布液を冷却した後、無接触で搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置により、乾球温度 $23\sim45^\circ\text{C}$ 、湿球温度 $15\sim21^\circ\text{C}$ の乾燥風で乾燥させた。

以上のようにして、透明PET支持体の一方の側に、二層からなるバック層を形成した。二層のバック層に含まれる水溶性バインダーの総塗布量は 2.20 g/m^2 である。

【0128】

<保護層用塗布液の調製>

—保護層用顔料分散液の調製—

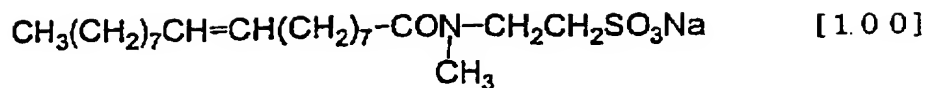
水 110 g に、顔料としてステアリン酸処理水酸化アルミニウム（ハイジライト H42S，昭和電工（株）製） 30 g を加え3時間攪拌した後、これに分散助剤（ポイズ532A，花王（株）製） 0.8 g 、 10% ポリビニルアルコール水溶液（PVA105，（株）クラレ製） 30 g 、及び 2% に調整した下記構造式 [100] で表される化合物の水溶液 10 g を加えてサンドミルで分散し、平均粒径 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ の保護層用顔料分散液を得た。

【0129】

尚、「平均粒径」は、用いる顔料を分散助剤共存下で分散し、その分散直後の顔料分散物に水を加えて 0.5% に希釈した被検液を、 40°C の温水中に投入し光透過率が $75\pm1.0\%$ になるように調整した後、30秒間超音波処理しレーザー回折粒度分布測定装置（LA700，（株）堀場製作所製）により測定した、全顔料の 50% 体積に相当する顔料粒子の平均粒径を使用し、以下に記載の「平均粒径」は全て同様の方法により測定した平均粒径を表す。

【0130】

【化 8】



【0131】

ー保護層用塗布液の調製ー

水 65 g に、下記組成の化合物を混合して保護層用塗布液を得た。

- ・ 8%ポリビニルアルコール水溶液 … 90 g
(PVA124C, (株)クラレ製)
- ・ 20.5%ステアリン酸亜鉛乳化分散液 … 5.5 g
(F-115, 中京油脂(株)製)
- ・ 21.5%ステアリン酸アミド乳化分散液 … 3.8 g
(G-270, 中京油脂(株)製)
- ・ 18.0%ステアリン酸乳化分散液 … 2.8 g
(セロゾール920, 中京油脂(株)製)
- ・ 4%ホウ酸水溶液 … 10 g
- ・ 前記保護層用顔料分散液 (18%) … 70 g
- ・ 35%シリコンオイル水乳化分散液 … 4.7 g
(商品名: BY22-840, 東レ・ダウコーニング(株)製)
- ・ 10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩水溶液 … 6.5 g
- ・ 6%スチレンーマレイン酸共重合体アンモニウム塩 … 17.5 g
水溶液 (商品名: ポリマロン385, 荒川化学(株)製)
- ・ 20%コロイダルシリカ … 14 g
(商品名: スノーテックス, 日産化学(株)製)
- ・ 10%サーフロンS131S (旭ガラス(株)製) … 16 g
- ・ プライサーフA217 (第一工業製薬(株)製) … 1.1 g
- ・ 2%酢酸 … 8 g
- ・ サーフィノール104E (日信化学工業(株)製) … 15.58 g
5%メタノール溶液

【0132】

<感熱記録層用塗布液の調製>

以下のように、マイクロカプセル液、顕色剤乳化分散物の各液を調製した。

ーマイクロカプセル液Aの調製ー

酢酸エチル 24.3 g に、発色剤として、

下記構造式 [201] で表される化合物 … 11.7 g

下記構造式 [202] で表される化合物 … 1.5 g

下記構造式 [203] で表される化合物 … 2.2 g

下記構造式 [204] で表される化合物 … 5.65 g

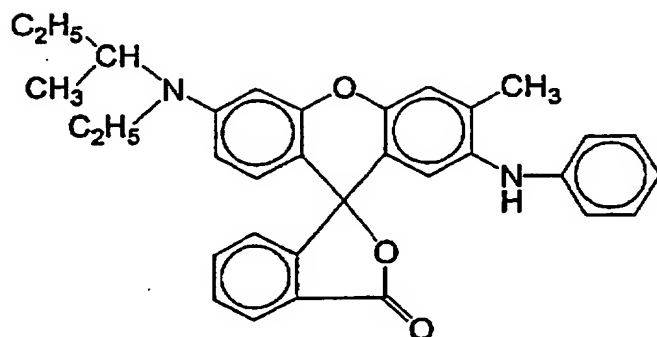
下記構造式 [205] で表される化合物 … 1.2 g

下記構造式 [206] で表される化合物 … 1.1 g

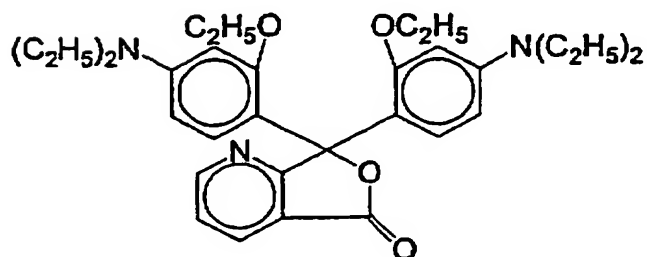
下記構造式 [207] で表される化合物 … 0.57 g

【0133】

【化9】



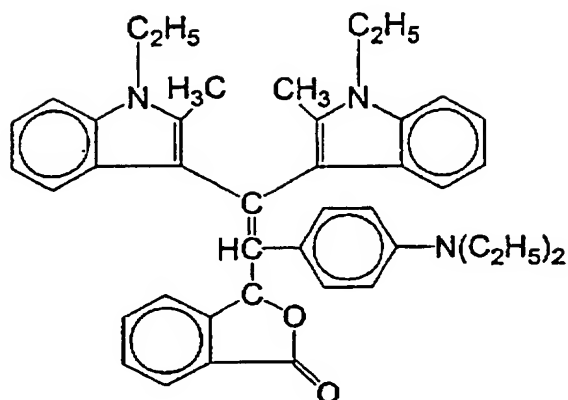
[201]



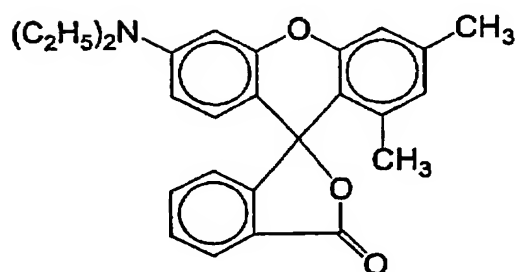
[202]

【0134】

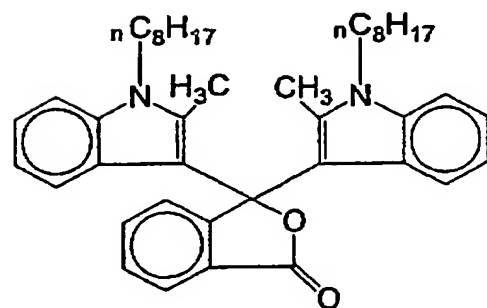
【化10】



[203]



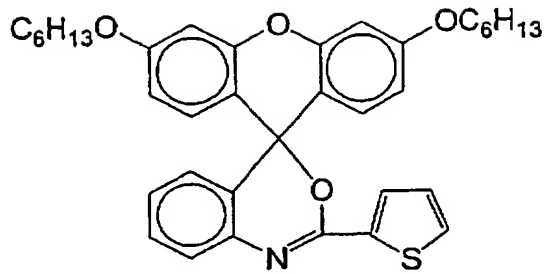
[204]



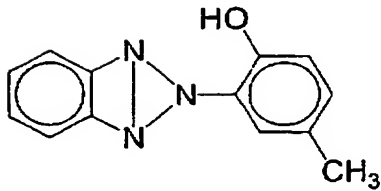
[205]

【0135】

【化 1 1】



[206]



[207]

【0136】

を添加して70℃に加熱、溶解した後、45℃まで冷却した。これに、カプセル壁材（タケネートD140N、武田薬品工業（株）製）13.1g、及びバーノックD750（大日本インキ工業（株）製）2.3gを加え、混合した。

【0137】

得られた溶液を、水16gに8%のポリビニルアルコール水溶液（PVA217C、（株）クラレ製）48gを混合した水相中に加えた後、エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用い回転数15000rpmで5分間乳化を行った。得られた乳化液に、更に水110g及びテトラエチレンペンタミン1.0gを添加した後、60℃で4時間カプセル化反応を行い、平均粒径0.35μmのマイクロカプセル液A（固形分濃度23%）を調製した。

【0138】

—マイクロカプセル液Bの調製—

酢酸エチル21gに、

前記構造式[201]で表される化合物 … 12.2g

前記構造式[202]で表される化合物 … 1.6g

前記構造式〔203〕で表される化合物 … 2.4 g

前記構造式〔204〕で表される化合物 … 3.3 g

前記構造式〔205〕が表される化合物 … 1.5 g

前記構造式〔206〕で表される化合物 … 0.2 g

前記構造式〔207〕が表される化合物 … 0.5 g

を添加し、70℃に加熱、溶解した後、35℃に冷却した。これにn-ブタノール0.5 g、タケネートD127N（武田薬品工業（株）製）14.1 g、及びタケネートD110N（武田薬品工業（株）製）2.5 gを加え、35℃のまま40分間保温した。

【0139】

得られた溶液を、水16.6 gに8%のポリビニルアルコール（PVA217C,（株）クラレ製）48.1 gを混合した水相中に加え、エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用い、15000 rpmで5分間乳化を行った。得られた乳化液に更に水112 g及びテトラエチレンペンタミン0.9 gを添加した後、60℃で4時間カプセル化反応を行い、平均粒径0.35 μmのマикроカプセル液B（固形分濃度24%）を調製した。

【0140】

— 顕色剤乳化分散液の調製 —

顕色剤として、

下記構造式〔301〕で表される化合物 … 6.7 g

下記構造式〔302〕で表される化合物 … 8.0 g

下記構造式〔303〕で表される化合物 … 5.8 g

下記構造式〔304〕で表される化合物 … 1.5 g

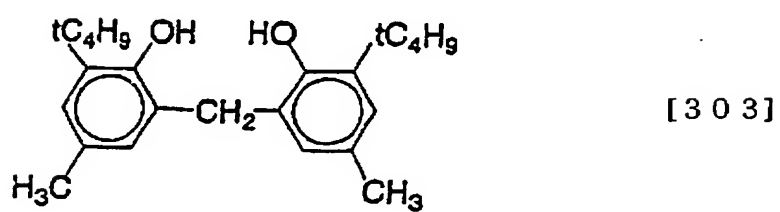
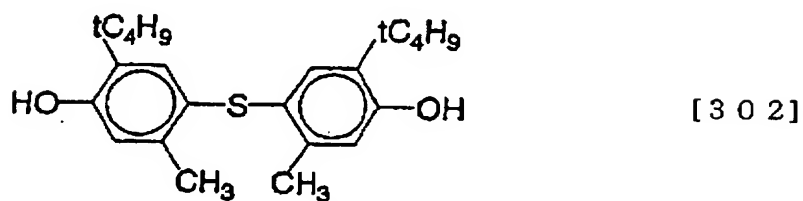
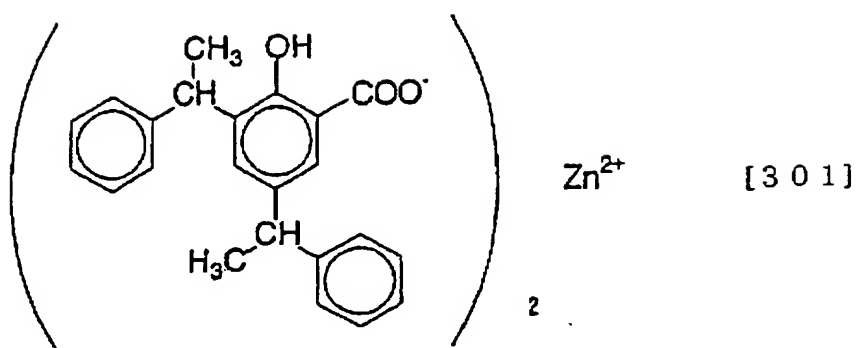
下記構造式〔305〕で表される化合物 … 2.2 g

下記構造式〔306〕で表される化合物 … 0.8 g

下記構造式〔307〕で表される化合物 … 4.3 g

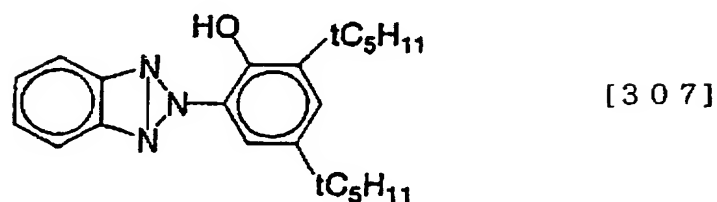
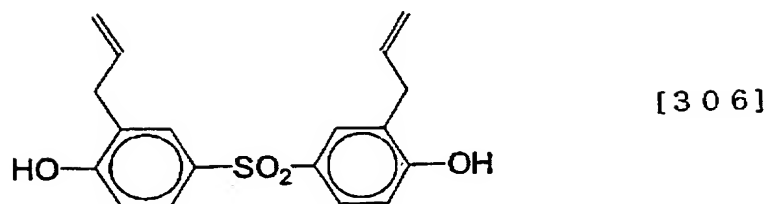
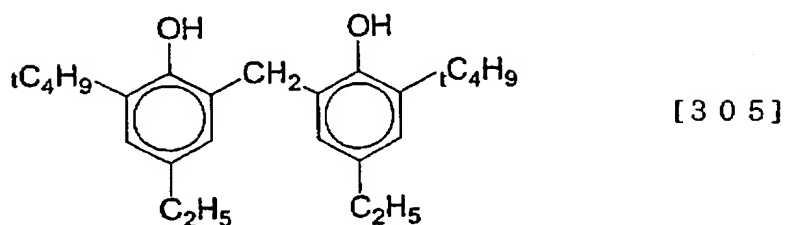
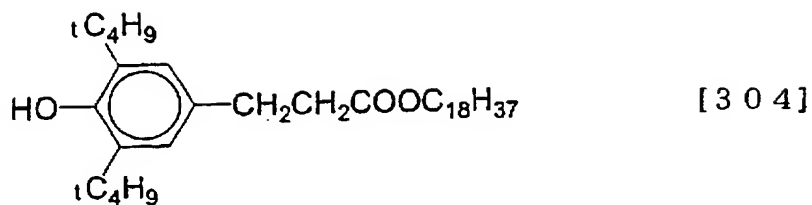
【0141】

【化 1 2】



【0 1 4 2】

【化 13】



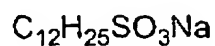
【0143】

をトリクレジルフォスフェート 1.0 g 及びマレイン酸ジエチル 0.5 g と共に酢酸エチル 16.5 g に添加し、70℃に加熱して溶解した。この溶液を、水 70 g、8%のポリビニルアルコール水溶液 (PVA 217C、(株)クラレ製) 57 g、15%のポリビニルアルコール水溶液 (PVA 205C、(株)クラ

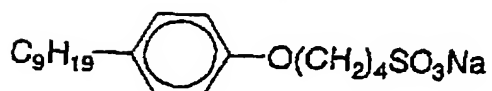
レ製) 20 g、並びに下記構造式 [401] で表される化合物及び下記構造式 [402] で表される化合物の 2% 水溶液 11.5 g を混合した水相中に加えた後

【0144】

【化14】



[401]



[402]

【0145】

エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用いて回転数 10000 rpm で平均粒径 0.7 μm になるように乳化し、顕色剤乳化分散液（固形分濃度 22 %）を得た。

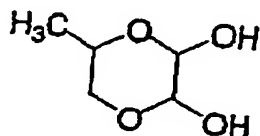
【0146】

—感熱記録層用塗布液 A の調製—

前記マイクロカプセル液 A 12 g、前記マイクロカプセル液 B 2.5 g、前記顕色剤乳化分散液 50 g、下記構造式 [403] で表される化合物の 50% 水溶液 0.7 g、及びコロイダルシリカ（スノーテックス、日産化学（株）製）1.8 g を混合して、感熱記録層用塗布液 A を調製した。

【0147】

【化15】



[403]

【0148】

－感熱記録層用塗布液 B の調製－

下記組成の化合物を混合し、感熱記録層用塗布液 B を調製した。

・ 前記マイクロカプセル液 A	… 2. 3 g
・ 前記マイクロカプセル液 B	… 6. 6 g
・ 前記顕色剤乳化分散液	… 3 3 g
・ コロイダルシリカ（スノーテックス、日産科学（株）製）	… 1. 5 g
・ 前記構造式 [403] で表される化合物の 50% 水溶液	… 0. 4 g

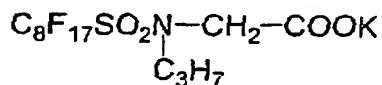
【0149】

－感熱記録層用塗布液 C の調製－

6% の PVA 水溶液（PVA124C、（株）クラレ製）35 g、下記構造式 [404] で表される化合物の 2% 水溶液 2 g、及び前記マイクロカプセル液 A 0. 5 g を水 5 g に溶解し、感熱記録層用塗布液 C を調製した。

【0150】

【化16】



【404】

【0151】

<中間層用塗布液の調製>

石灰処理ゼラチン 1000 g に水 7848 g を加え溶解した後、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸 Na 塩（ニッサンラピゾール B90、日本油脂（株）製の 5% 溶解液（水／メタノール 1：1 体積混合溶媒）を 137 g 加え、中間層用塗布液を調製した。

【0152】

<感熱記録材料の作製>

前記透明 PET 支持体（厚み 175 μm）の BC 層及び BPC 層が塗設された側と逆側の表面に、支持体に近い側から前記感熱記録層用塗布液 A、前記感熱記

録層用塗布液 B、前記中間層用塗液、前記感熱記録層用塗布液 C、及び前記保護層用塗布液の順で、それぞれの塗布量が 50 ml/m^2 、 20 ml/m^2 、 18.2 ml/m^2 、 25 ml/m^2 、 25 ml/m^2 になるように、スライドビード方式により同時重層塗布・乾燥し、支持体側から感熱記録層 A、感熱記録層 B、中間層 A、感熱記録層 C 及び保護層を有する、本発明の感熱記録材料 (1) を得た。

尚、塗布、乾燥条件は以下の通りである。

【0153】

塗布スピードは 160 m/min とし、コーティングダイ先端と支持体との間隙を $0.10\sim0.30\text{ mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $196\sim882\text{ Pa}$ 低く設定した。透明 PET 支持体は予め塗布前にイオン風にて徐電しておいた。

引き続き、第 1 乾燥ゾーンにおいて、乾球温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ 、露点 0°C 、膜面風速 5 m/sec 以下の風をあてて初期乾燥を行った後、無接触で搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置により、乾球温度 $23\sim45^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $20\sim70\%$ RH、膜面風速 $15\sim25\text{ m/sec}$ の乾燥風で、膜面温度を $18\sim23^\circ\text{C}$ に調節して乾燥した。

保護層の固形分中、前記一般式 (1) で表されるアセチレングリコール誘導体の含有量は 2.4% である。

【0154】

(実施例 2)

実施例 1 における保護層用塗布液の調整において、サーフィノール 104E の 5% メタノール溶液を、オルフィン E1004 (日信化学工業 (株) 製) の 5% メタノール溶液に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (2) を作製した。

【0155】

(実施例 3)

実施例 1 における保護層用塗布液の調整において、サーフィノール 104E の 5% メタノール溶液を、オルフィン E1010 (日信化学工業 (株) 製) の 5%

メタノール溶液に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (3) を作製した。

【0156】

(実施例 4)

実施例 1 における保護層用塗布液の調整において、サーフィノール 104E の 5%メタノール溶液を、サーフィノール 485 (日信化学工業 (株) 製) の 5%メタノール溶液に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (4) を作製した。

【0157】

(実施例 5)

実施例 4 における保護層用塗布液の調整において、サーフィノール 485 の 5%メタノール溶液の添加量を 15.58 g から 46.74 g に代えたこと以外、実施例 4 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (5) を作製した。

【0158】

(実施例 6)

実施例 4 における感熱記録材料の作製において、塗布スピードを 160 m/min から 70 m/min に代えたこと以外、実施例 4 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (6) を作製した。

【0159】

(比較例 1)

実施例 1 における保護層用塗布液の調整において、サーフィノール 104E の 5%メタノール溶液を 15.58 g 添加する代わりに、2-エチルヘキシルスルホコハク酸のアンモニウム塩を 0.78 g 添加したこと以外、実施例 1 と同様にして、比較の感熱記録材料 (7) を作製した。

【0160】

(比較例 2)

実施例 1 における保護層用塗布液の調整において、サーフィノール 104E の 5%メタノール溶液を添加しなかったこと以外、実施例 1 と同様にして、比較の感熱記録材料 (8) を作製した。

【0161】

(比較例 3)

比較例 1 における感熱記録材料の作製において、塗布スピードを 160 m/min から 70 m/min に代えたこと以外、比較例 1 と同様にして、比較の感熱記録材料 (9) を作製した。

【0162】

(比較例 4)

比較例 2 における感熱記録材料の作製において、塗布スピードを 160 m/min から 70 m/min に代えたこと以外、比較例 2 と同様にして、比較の感熱記録材料 (10) を作製した。

【0163】

(評価)

(1) 面状の評価

得られた感熱記録材料 (1) ~ (10) における保護層表面の欠陥及び故障の様子を反射で目視観察し、下記の基準に従い面状を評価した。その結果を表 1 に示す。

◎：欠陥又は故障が見られない。

○：わずかに欠陥又は故障が見られるが、サイズが小さく実用上の問題なし。

△：目視で欠陥又は故障が容易にわかるが、非常に薄いレベルである。

×：欠陥又は故障が多数見られ、実用上問題となるレベルである。

【0164】

(2) 故障数

得られた感熱記録材料 (1) ~ (10) に、透過濃度が 1.2 ~ 1.6 の範囲になるように加熱処理し、B4 サイズ面積当りの 0.5 ~ 2 mm の大きさの増感スポット故障を故障数としてカウントした。その結果を表 1 に示す。

【0165】

【表 1】

	添加物		塗布速度(m/min)	評価結果	
	種類	固形分に対する含有率(質量%)		面状	故障数
実施例1	サーフィノール104E	2.4	160	◎	0~2
実施例2	オルフィンE1004	2.4	160	○	10
実施例3	オルフィンE1010	2.4	160	○	12
実施例4	サーフィノール485	2.4	160	○	31
実施例5	サーフィノール485	7.2	160	○	5
実施例6	サーフィノール485	2.4	70	○	4
比較例1	2-エチルヘキシルスルホコハク酸のアモニウム塩	2.4	160	△	450
比較例2	--	0	160	×	2600
比較例3	2-エチルヘキシルスルホコハク酸のアモニウム塩	2.4	70	△~○	104
比較例4	--	0	70	×	1150

【0166】

表 1 の結果から、本発明の感熱記録材料（１）～（６）は、故障数が少なく、面状が良好であることがわかる。

【 0 1 6 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、面状が良好で高品位な画像形成が可能な感熱記録材料を提供することができる。



【書類名】 要約書

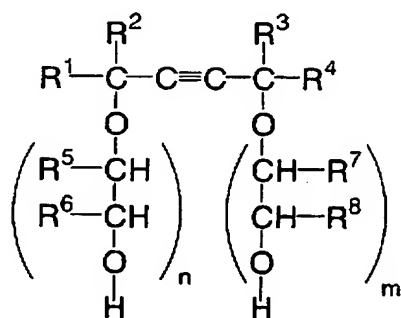
【要約】

【課題】 面状が良好で高品位な画像形成が可能な感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有する感熱記録材料において、前記保護層が、下記一般式（１）で表されるアセチレングリコール誘導体を保護層の固形分に対し２質量％以上含有し、かつ非水溶性分散物を保護層の固形分に対し５質量％以上含有し、更に非水溶性有機素材を乳化物として保護層の固形分に対し５質量％以上含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化１】

一般式（１）



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数１～８の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数６～１０の無置換又は置換アリール基を表し、 $R^5 \sim R^8$ は水素原子又はメチル基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に０～５０の整数を表す。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 6 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社